

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. Mai 2002 (02.05.2002)

PCT

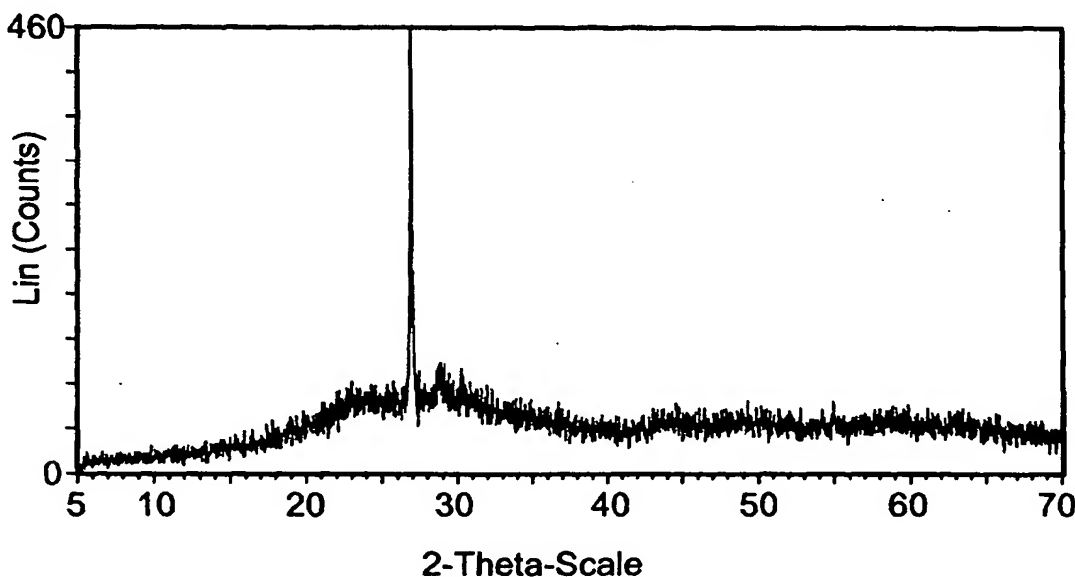
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/34387 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 27/198, (72) Erfinder; und  
35/02, 37/08 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STORCK, Sebastian  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12445 [DE/DE]; Am oberen Luisenpark 2, 68165 Mannheim  
(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Oktober 2001 (26.10.2001) (DE). WEIGUNY, Jens [DE/DE]; Dr.Kausch-Strasse  
Pfarrer-Barth Weg 11, 67071 Ludwigshafen (DE). COX, Gerhard [DE/DE]; Birkental 20, 67098 Bad Dürkheim  
(25) Einreichungssprache: Deutsch (DE).  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).  
(30) Angaben zur Priorität: 100 53 494.5 27. Oktober 2000 (27.10.2000) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING MALEIC ANHYDRIDE

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MALEINSÄUREANHYDRID



(57) Abstract: The invention relates to a vanadium-, phosphorus- and oxygen-containing catalyst that is used for producing maleic anhydride by heterogeneous catalytic gas phase oxidation of a hydrocarbon carrying at least four carbon atoms in which the ratio of phosphorus/vanadium is 0.9 to 1.5. Said catalyst comprises particles with an average diameter of at least 2 µm and the composition has a x-ray powder diffraction pattern, obtained by irradiation with CuKα radiation ( $\lambda = 1.54 \cdot 10^{-10}$  m), that produces in the  $2\theta$  range of  $10^\circ$  to  $70^\circ$  a signal/noise ratio of  $\leq 10$  for all diffraction lines that can be attributed to a vanadium- and phosphorus-containing phase. The invention further relates to a method for producing such a catalyst and to a method for producing maleic anhydride on such a catalyst.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 02/34387 A1



MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltender Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, bei dem das Phosphor/Vanadium-Verhältnis 0,9 bis 1,5 beträgt, welcher Partikel mit einem gemittelten Durchmesser von mindestens 2 nm aufweist und bei dem die Zusammensetzung unter Anwendung von CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10}\text{m}$ ) ein Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm ergibt, das im 2 $\theta$ -Bereich von 10° bis 70° ein signal/Untergrund-Verhältnis für alle Beugungslinien, welche auf eine Vanadium und Phosphor enthaltende Phase zurückzuführen sind, von  $\leq$  aufweist sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung und ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid an diesem Katalysator.

## Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

10 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen unter Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators.

Maleinsäureanhydrid ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese von  $\gamma$ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran und 1,4-Butandiol, welche ihrerseits als Lösungsmittel eingesetzt werden oder beispielsweise zu Polymeren, wie Polytetrahydrofuran oder Polyvinylpyrrolidon weiterverarbeitet werden.

Die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch Oxidation von Kohlenwasserstoffen wie n-Butan, n-Butenen oder Benzol an geeigneten Katalysatoren ist schon seit langem bekannt. Im Allgemeinen werden hierzu Vanadium-, Phosphor- und Sauerstoff-haltige Katalysatoren (sogenannte VPO-Katalysatoren) eingesetzt. Diese werden in der Regel wie folgt hergestellt:

30

(1) Synthese eines Vanadylphosphat-Hemihydrat-Precursors ( $\text{VOHPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) aus einer fünfwertigen Vanadium-Verbindung (z.B.  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), einer fünfwertigen Phosphor-Verbindung (z.B.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) und einem reduzierend wirkenden Alkohol (z.B. Isobutanol), Isolierung des Niederschlags und Trocknung, gegebenenfalls Formgebung (z.B. Tablettierung); und

35

(2) Präformierung zum Vanadylpyrophosphat ( $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) durch Kalziumierung.

40

Varianten und verschiedene Ausführungsformen der Katalysatorherstellung sind beispielsweise in den Patenten US 4,365,069, US 4,567,158, US 4,996,179 und US 5,137,860 beschrieben.

45

In den Patenten US 4,365,069 und US 4,567,158 ist die Kalzinierung des Vanadylphosphat-Hemihydrat-Precursors unter Luft bei 400°C bzw. 350°C beschrieben.

- 5 Des weiteren offenbart US 4,567,158 auch eine zweistufige Kalzinierung, bei der zunächst unter Luft bei 350 bis 400°C und anschließend unter einer Stickstoff/Wasserdampf-Atmosphäre bei 330 bis 500°C kalzinieren wurde.
- 10 US 4,996,179 lehrt die Kalzinierung des Katalysator-Precursors in einer inerten Atmosphäre bei einer Temperatur von 343 bis 704°C vor der Kontaktierung mit einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre bei erhöhter Temperatur.
- 15 Das US-Patent 5,137,860 lehrt die Präformierung des Vanadylphosphat-Hemihydrat-Precursors durch Kalzinierung in einer Sauerstoff-, Wasserdampf- und gegebenenfalls Inertgas-haltigen Atmosphäre bei einer Temperatur bis 300°C, einer anschließenden Temperaturerhöhung auf größer 350°C und kleiner 550°C zur Einstellung der
- 20 Vanadium-Oxidationsstufe und Fortsetzung der Temperaturbehandlung unter einer nichtoxidierenden, Wasserdampf-haltigen Atmosphäre mit einem Wassergehalt von 25 bis 75 mol-%.

In WO 97/12674 ist die Herstellung von Molybdän-modifizierten Vanadylpyrophosphat-Katalysatoren beschrieben, deren Precursor unter Bedingungen wie zuvor bei US 5,137,860 beschrieben kalzinieren werden. Zuletzt werden die Katalysatoren in einer Luft- und n-Butan-haltigen Atmosphäre aktiviert. Die Katalysatoren enthalten einen wesentlichen Anteil an kristallinem Vanadylpyrophosphat.

- 30 EP-A 0 799 795 beschreibt die Herstellung eines VPO-Katalysators mit einem näher definierten Röntgenbeugungsdiagramm, bei der der Katalysator-Precursor zunächst in einer Sauerstoff-haltigen Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 350 bis 600°C und anschließend unter einer Inertgasatmosphäre bei 600 bis 800°C oder
- 35 unter einer Kohlenwasserstoff/Luft-Atmosphäre bei 350 bis 600°C kalzinieren wird. Als besonders günstig für die Oxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid wird ein kristalliner VPO-Katalysator mit einem Intensitätsverhältnis der Röntgenbeugungslinien
- 40 (CuK $\alpha$ ) von Int(2 $\theta$  = 23,0°) zu Int(2 $\theta$  = 28,5°) von 0,4 bis 0,6 angesehen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, einen Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit

45 mindestens vier Kohlenstoffatomen zu finden, welcher gegenüber den Katalysatoren nach dem Stand der Technik bei mindestens ver-

## 3

- gleichbarer Aktivität eine höhere Selektivität zu und eine höhere Ausbeute an Maleinsäureanhydrid ermöglicht. Ferner bestand die Aufgabe darin, ein Verfahren zur Herstellung des genannten Katalysators zu finden, welches technisch einfach durchzuführen ist.
- 5 Des weiteren war Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen unter Einsatz des genannten Katalysators zu finden.
- 10 Demgemäß wurde ein Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, wobei der Katalysator Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthält, das molare Phosphor/Vanadium-Verhältnis 0,9 bis 1,5 beträgt und wel-
- 15 cher Partikel mit einem gemittelten Durchmesser von mindestens 2 mm aufweist, gefunden, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Zusammensetzung unter Anwendung von  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) ein Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm ergibt, das im  $2\theta$ -Bereich von  $10^\circ$  bis  $70^\circ$  ein Signal/Untergrund-Verhältnis für
- 20 alle Beugungslinien, welche auf eine Vanadium und Phosphor enthaltende Phase zurückzuführen sind, von  $\leq 10$  aufweist.

Unter dem Begriff "Zusammensetzung" sind alle Komponenten des Katalysators, einschließlich aktiver und nichtaktiver Komponenten

25 zu verstehen.

Wesentlich beim erfindungsgemäßen Katalysator ist, daß die Zusammensetzung unter Anwendung von  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) ein Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm ergibt, das im  $2\theta$ -Bereich von

30  $10^\circ$  bis  $70^\circ$  ein Signal/Untergrund-Verhältnis für alle Beugungslinien, welche auf eine Vanadium und Phosphor enthaltende Phase zurückzuführen sind, von  $\leq 10$ , bevorzugt  $\leq 5$ , besonders bevorzugt  $\leq 3$  und ganz besonders bevorzugt  $\leq 2$ , insbesondere  $\leq 1$  aufweist.

35 Das Röntgenbeugungsdiagramm gibt die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung (in counts per second = cps) als Funktion des zweifachen Beugungswinkels  $2\theta$  wieder. Zur Aufnahme des Pulver-Röntgenbeugungsdiagramms wird eine pulverförmige Probe eingesetzt. Bei der Vermessung des Katalysators sind daher im vorlie-

40 genden Fall die Partikel zu pulverisieren. Die Aufnahme des Pulver-Röntgenbeugungsdiagramms erfolgt mit einem sogenannten Pulverdiffraktometer mit variabler Apertur- und Streustrahlblende, wobei in Reflexion gemessen wird.

## 4

Das Signal/Untergrund-Verhältnis der einzelnen Beugungslinien ("Peaks") ist aus dem Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm wie folgt zu bestimmen:

- 5       • Auswahl des interessierenden Beugungssignals.
- 10       • Bestimmung der "mittleren Intensität des Untergrundes in der Nähe des Beugungssignals". Unter der "Nähe des Beugungssignals" ist im  $2\theta$ -Bereich ein Wert von  $\pm 2^\circ$ , ausgehend vom  $2\theta$ -Wert des Intensitätsmaximums, zu verstehen.
- 15       • Bestimmung der "Intensität des interessierenden Beugungssignals", d.h. des Maximalwertes der gemessenen Intensität des Beugungssignals. Durch anschließende Subtraktion der "mittleren Intensität des Untergrundes in der Nähe des Beugungssignals" wird die "untergrundkorrigierte Intensität des Beugungssignals" erhalten.
- 20       • Das Signal/Untergrund-Verhältnis ist nun als Quotient der "untergrundkorrigierten Intensität des Beugungssignals" zur "mittleren Intensität des Untergrundes in der Nähe des Beugungssignals" zu berechnen.
- 25

Wichtig bei der Auswertung ist eine korrekte Zuordnung der einzelnen Beugungslinien, da die Kennzeichnung in Bezug auf das Signal/Untergrund-Verhältnis nur diejenigen Beugungslinien im  $2\theta$ -Bereich von  $10^\circ$  bis  $70^\circ$  betrifft, welche auf eine Vanadium und Phosphor enthaltende Phase zurückzuführen sind. Hierzu geeignet sind beispielsweise die dem Fachmann bekannten Dateien und Datenbanken, wie beispielsweise der "PDF 2" Datenfile des International Center for Diffraction.

- 35       Bei einer Überlagerung zweier Beugungslinien, wobei die eine Beugungslinie von einer Vanadium und Phosphor enthaltende Phase und die andere Beugungslinie von (i) einer nicht Vanadium enthaltenden Phase, (ii) einer nicht Phosphor enthaltenden Phase oder
- 40       (iii) einer nicht Vanadium und nicht Phosphor enthaltenden Phase stammt, ist der Intensitätsanteil der Beugungslinie, welche auf eine Vanadium und Phosphor enthaltende Phase zurückzuführen ist, aus dem übrigen Beugungsmuster dieser Phase nach den üblichen Methoden zu berechnen. Für die Berechnung des Signal/Untergrund-
- 45       Verhältnisses für dieses Beugungssignal ist dann für die "Inten-

sität des interessierenden Beugungssignals" dieser Wert einzusetzen.

Bevorzugt ergibt die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Katalysators unter Anwendung von CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10}$  m) ein Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm, welches im 2 $\theta$ -Bereich von 10° bis 70° zusätzlich zu den oben genannten Merkmalen in Bezug auf das Signal/Untergrund-Verhältnis ein breites Intensitätsmaximum bei 30°  $\pm$  5° aufweist.

10

Die obengenannte, erfindungsgemäße Kennzeichnung in Bezug auf das Signal/Untergrund-Verhältnis betrifft alle Beugungslinien im 2 $\theta$ -Bereich von 10° bis 70°, welche auf eine Vanadium und Phosphor enthaltende Phase, bevorzugt eine Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltende Phase zurückzuführen sind. Eine derartige Phase kann im üblichen Sprachgebrauch als eine "amorphe VPO-Phase" oder eine "im Wesentlichen amorphe VPO-Phase" bezeichnet werden. Die Bezeichnung "im Wesentlichen amorphe VPO-Phase" deutet darauf hin, daß im Rahmen des kennzeichnenden Signal/Untergrund-Verhältnisses auch kristalline Anteile und Phasen einer Vanadium und Phosphor enthaltenden Verbindung, beispielsweise an kristallinem Vanadylpyrophosphat (VO) $_2$ P $_2$ O $_7$ , enthalten sein können.

Des weiteren kann der erfindungsgemäße Katalysator zusätzlich Phasen enthalten, welche im Wesentlichen frei von Vanadium und/oder im Wesentlichen frei von Phosphor sind, unabhängig vom Signal/Untergrund-Verhältnis von deren Beugungslinien im Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm. Unter dem Begriff "im Wesentlichen frei" ist ein Gehalt von jeweils  $\leq 0,1$  Gew.-%, bevorzugt  $\leq 0,01$  Gew.-% in der jeweiligen Phase zu verstehen. Bei den genannten Phasen kann es sich beispielsweise um Promotor enthaltende Phasen, um Phasen eines sogenannten Hilfsstoffes oder auch um Vanadium oder Phosphor enthaltende Phasen (z.B. Vanadiumpentoxid oder Vanadiumtetroxid) handeln.

35

Unter einem Promotor sind im Allgemeinen Zusätze zu verstehen, welche die katalytischen Eigenschaften des Katalysators verbessern. Als geeignete Promotoren für den erfindungsgemäßen Katalysator sind die Elemente der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems sowie deren Verbindungen genannt. Enthält der Katalysator Promotoren, so sind dies bevorzugt Verbindungen der Elemente Kobalt, Molybdän, Eisen, Zink, Hafnium, Zirkon, Lithium, Titan, Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Bor, Silicium, Antimon, Zinn, Niob und Wismut, besonders bevorzugt Molybdän, Eisen, Zink, Antimon, Wismut, Lithium. Der erfindungsgemäße Katalysator kann einen oder mehrere Promotoren enthalten. Der Gehalt an Promotoren beträgt in Summe im fertigen Katalysator im Allgemeinen nicht mehr als etwa

5 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als etwa 2 Gew.-%, jeweils als Oxid gerechnet.

Unter einem Hilfsmittel sind im Allgemeinen Zusätze zu verstehen, welche die Herstellung und/oder die mechanisch-physikalischen Eigenschaften des Katalysators positiv beeinflussen. Als nicht-limitierende Beispiele seien Tablettierhilfsmittel und Porenbildner genannt.

Tablettierhilfsmittel werden im Allgemeinen zugesetzt, wenn die Formgebung der erfindungsgemäßen Katalysatoren über eine Tablettierung erfolgt. Tablettierhilfsmittel sind in der Regel katalytisch inert und verbessern die Tablettiereigenschaften des sogenannten Precursorpulvers, einer Zwischenstufe in der Katalysatorherstellung, beispielsweise durch Erhöhung der Gleit- und Rieselfähigkeit. Als geeignetes und bevorzugtes Tablettierhilfsmittel sei Graphit genannt. Die zugesetzten Tablettierhilfsmittel verbleiben in der Regel im aktivierten Katalysator. Typischerweise liegt der Gehalt an Tablettierhilfsmittel im fertigen Katalysator bei etwa 2 bis 6 Gew.-%.

Porenbildner sind Stoffe, welche zur gezielten Einstellung der Porenstruktur im Makroporenbereich eingesetzt werden. Sie können prinzipiell unabhängig vom Formgebungsverfahren eingesetzt werden. In der Regel handelt es sich um Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und/oder Stickstoff enthaltende Verbindungen, welche vor der Formgebung des Katalysators zugesetzt werden und bei der anschließenden Aktivierung des Katalysators unter Sublimation, Zersetzung und/oder Verdampfung zum überwiegenden Teil wieder entfernt werden. Der fertige Katalysator kann dennoch Rückstände oder Zersetzungsprodukte des Porenbildners enthalten.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann die Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltende Aktivmasse beispielsweise in reiner, unverdünnter Form als sogenannter "Vollkatalysator" oder verdünnt mit einem bevorzugt oxidischen Trägermaterial als sogenannter "Mischkatalysator" enthalten. Als geeignete Trägermaterialien für die Mischkatalysatoren seien beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Alumosilikate, Zirkondioxid, Titandioxid oder Gemische davon genannt. Bevorzugt sind die Voll- und Mischkatalysatoren, besonders bevorzugt die Vollkatalysatoren.

Das molare Phosphor/Vanadium-Verhältnis beträgt beim erfindungsgemäßen Katalysator 0,9 bis 1,5, bevorzugt 0,95 bis 1,2, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,1, insbesondere 1,0 bis 1,05. Das Sau-



erstoff/Vanadium-Verhältnis beträgt im Allgemeinen  $\leq 5,5$  und liegt bevorzugt im Bereich 4 bis 5.

Beim erfindungsgemäßen Katalysator beträgt die mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums bevorzugt +3,9 bis +4,4 und besonders bevorzugt +4,0 bis +4,3. Der erfindungsgemäße Katalysator besitzt bevorzugt eine BET-Oberfläche von 10 bis 50 m<sup>2</sup>/g und besonders bevorzugt von 15 bis 30 m<sup>2</sup>/g. Er weist bevorzugt ein Porenvolumen von 0,1 bis 0,5 ml/g und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,3 ml/g auf. Die Schüttdichte des erfindungsgemäßen Katalysators beträgt bevorzugt 0,5 bis 1,5 kg/l.

Der erfindungsgemäße Katalysator weist Partikel mit einem gemittelten Durchmesser von mindestens 2 mm, bevorzugt mindestens 3 mm auf. Unter dem gemittelten Durchmesser eines Partikels ist der Mittelwert aus der kleinsten und der größten Abmessung zwischen zwei planparallelen Platten zu verstehen.

Unter Partikeln sind sowohl regellos geformte Partikel als auch geometrisch geformte Partikel, sogenannte Formkörper, zu verstehen. Bevorzugt weist der erfindungsgemäße Katalysator Formkörper auf. Als geeignete Formkörper seien beispielsweise genannt Tabletten, Zylinder, Hohlzylinder, Kugeln, Stränge, Wagenräder oder Extrudate. Besondere Formen, wie beispielsweise "Trilobes" und "Tristars" (siehe EP-A-0 593 646) oder Formkörper mit mindestens einer Einkerbung an der Außenseite (siehe US 5,168,090) sind ebenfalls möglich.

Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Katalysator Formkörper mit einer im Wesentlichen hohlzylinderförmigen Struktur auf. Unter einer im wesentlichen hohlzylinderförmigen Struktur ist eine Struktur zu verstehen, welche im wesentlichen einen Zylinder mit einer zwischen den beiden Deckelflächen hindurchgehenden Öffnung umfaßt. Der Zylinder ist charakterisiert durch zwei im Wesentlichen parallele Deckelflächen und einer Mantelfläche, wobei der Querschnitt des Zylinders, d.h. parallel zu den Deckelflächen, im wesentlichen von kreisförmiger Struktur ist. Der Querschnitt der hindurchgehenden Öffnung, d.h. parallel zu den Deckelflächen des Zylinders, ist im wesentlichen ebenfalls von kreisförmiger Struktur. Bevorzugt befindet sich die hindurchgehende Öffnung mittig zu den Deckelflächen, wobei andere räumliche Anordnungen damit nicht ausgeschlossen sind.

Der Begriff "im Wesentlichen" weist darauf hin, daß Abweichungen von der Idealgeometrie, wie beispielsweise leichte Deformationen der kreisförmigen Struktur, nicht planparallel ausgerichtete Deckelflächen, abgeplatzte Ecken und Kanten, Oberflächenrauigkeit

oder Einkerbungen in der Mantelfläche, den Deckelflächen oder der Innenfläche der hindurchgehenden Bohrung beim erfindungsgemäßen Katalysator mit umfaßt sind. Im Rahmen der Genauigkeit der Tablettierkunst sind kreisförmige Deckelflächen, ein kreisförmiger Querschnitt der hindurchgehenden Bohrung, parallel ausgerichtete Deckelflächen und makroskopisch glatte Oberflächen bevorzugt.

Die im Wesentlichen hohlzylinderförmige Struktur kann beschrieben werden durch einen äußeren Durchmesser  $d_1$ , einer Höhe  $h$  als Abstand der beiden Deckelflächen und einem Durchmesser des inneren Lochs (hindurchgehende Öffnung)  $d_2$ . Der äußere Durchmesser  $d_1$  des erfindungsgemäßen Katalysators beträgt bevorzugt 3 bis 10 mm, besonders bevorzugt 4 bis 8 mm, ganz besonders bevorzugt 5 bis 6 mm. Die Höhe  $h$  beträgt bevorzugt 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 2 bis 6 mm, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 mm. Der Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  beträgt bevorzugt 1 bis 8 mm, besonders bevorzugt 2 bis 6 mm, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 mm.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der hohlzylinderförmige Katalysator Vanadium, Phosphor und Sauerstoff sowie Graphit als Tablettierhilfsmittel. Als nicht-limitierendes Beispiel ist in Abbildung 1 exemplarisch ein mögliches Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm eines derartigen erfindungsgemäßen Katalysators dargestellt. Deutlich erkennbar ist ein intensitätsstarkes Beugungssignal bei einem  $2\theta$ -Wert von etwa  $26,6^\circ$ . Es ist auf den als Tablettierhilfsmittel eingesetzten Graphit zurückzuführen. Weiterhin ist bei etwa  $27^\circ$  ein breites Intensitätsmaximum zu erkennen. Das Signal/Untergrund-Verhältnis aller Beugungslinien, welche auf eine Vanadium und Phosphor enthaltende Phase zurückzuführen sind, ist  $\leq 0,5$ .

Des weiteren ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, der eine katalytisch aktive Masse enthaltend Vanadium, Phosphor und Sauerstoff umfasst und bei der das molare Phosphor/Vanadium-Verhältnis 0,9 bis 1,5 beträgt durch (i) Umsetzung einer fünfwertigen Vanadium-Verbindung mit einem reduzierend wirkenden Agens und einer Phosphor-Verbindung, (ii) Isolierung des gebildeten Katalysator-Precursors und (iii) Kalzinierung des Katalysator-Precursors, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Kalzinierung folgende Schritte enthält:

## 9

- (a) Temperung in einer oxidierend wirkenden Atmosphäre mit einem Gehalt an molekularem Sauerstoff von  $\geq 3$  Vol.-% und an Wasserstoffoxid von  $\leq 5$  Vol.-% bei einer Temperatur von 300 bis 450°C;
- 5 (b) Temperung in einer Inertgas-Atmosphäre mit einem Gehalt an molekularem Sauerstoff von  $\leq 2$  Vol.-% und an Wasserstoffoxid von  $\leq 2$  Vol.-% bei einer Temperatur von 350 bis 500°C über einen Zeitraum, der wirksam ist, um in der Zusammensetzung eine
- 10 atomare Raumordnung einzustellen, die unter Anwendung von CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10}$  m) ein Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm ergibt, das im 2 $\theta$ -Bereich von 10° bis 70° ein Signal/Untergrund-Verhältnis für alle Beugungslinien, welche auf eine Vanadium und Phosphor enthaltende Phase zurückzuführen
- 15 sind, von  $\leq 10$  aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des Katalysators kann grob in die drei Verfahrensschritte

- 20 (i) Umsetzung einer fünfwertigen Vanadium-Verbindung mit einem reduzierend wirkenden Agens und einer Phosphor-Verbindung;
- (ii) Isolierung des gebildeten Katalysator-Precursors; und
- 25 (iii) Kalzinierung des Katalysator-Precursors;
- gegliedert werden.

Wesentlich beim erfindungsgemäßen Verfahren ist die Art und Weise

30 der Kalzinierung des Katalysator-Precursors (Verfahrensschritt (iii)), welche die oben beschriebenen Schritte (a) und (b) enthält. Die einzelnen Verfahrensschritte sind im Folgenden näher beschrieben.

- 35 (A) Kalzinierung des Katalysator-Precursors (Verfahrensschritt (iii))

Der Katalysator-Precursor enthält Vanadium, Phosphor und Sauerstoff und liegt vor Beginn des Kalzinierungsschrittes (iii) im

40 Allgemeinen als fein- bis grobpartikulärer Feststoff, beispielsweise als Pulver oder als Formkörper, vor. Bevorzugt liegt der Katalysator-Precursor als Formkörper, besonders bevorzugt als Formkörper mit einem mittleren Durchmesser von mindestens 2 mm vor.

## 10

Bei Schritt (a) wird der Katalysator-Precursor in einer oxidierend wirkenden Atmosphäre mit einem Gehalt an molekularem Sauerstoff von  $\geq 3$  Vol.-% und an Wasserstoffoxid von  $\leq 5$  Vol.-% bei einer Temperatur von 300 bis 450°C getempert.

5

Bevorzugt liegt der Gehalt an molekularem Sauerstoff bei  $\geq 5$  Vol.-%, besonders bevorzugt bei  $\geq 10$  Vol.-%. Der Maximalgehalt an molekularem Sauerstoff liegt im Allgemeinen bei  $\leq 50$  Vol.-%, bevorzugt bei  $\leq 30$  Vol.-% und besonders bevorzugt bei  $\leq 25$  Vol.-%.

10 Der Gehalt an Wasserstoffoxid liegt bevorzugt bei  $\leq 3$  Vol.-%, besonders bevorzugt bei  $\leq 2$  Vol.-% und insbesondere bei  $\leq 1$  Vol.-%. Im Allgemeinen setzt man bei Schritt (a) Mischungen aus Sauerstoff und Inertgasen (z.B. Stickstoff oder Argon), Mischungen aus Sauerstoff und Luft, Mischungen aus Luft und Inertgasen (z.B.

15 Stickstoff oder Argon) oder Luft ein. Bevorzugt ist der Einsatz von Luft. Es ist von Vorteil, wenn während des Schrittes (a) ein gewisser Gasaustausch im Kalzinierofen gewährleistet ist, so daß die vom Katalysator-Precursor abgegebenen Gase, wie beispielsweise Wasserdampf, abgeführt werden und der geforderte Mindestge-  
20 halt an molekularem Sauerstoff eingehalten wird.

Bevorzugt ist bei Schritt (a) eine Temperatur von 300 bis 400°C, besonders bevorzugt von 325 bis 390°C. Die Temperatur kann während des Kalzinierschrittes konstant gehalten werden, sie kann im Mit-  
25 tel steigen oder fallen oder auch schwanken. Da dem Schritt (a) im Allgemeinen eine Aufheizphase vorangeschaltet ist, wird die Temperatur in der Regel zunächst ansteigen, um dann bei dem gewünschten Endwert einzupendeln.

30 Der Zeitraum, über den die Temperatur in Schritt (a) aufrecht erhalten wird, ist beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt derart zu wählen, daß sich eine mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums auf einen Wert von +3,9 bis +4,4, bevorzugt von +4,0 bis +4,3, einstellt.

35

Die Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums erfolgt über potentiometrische Titration. Eine Beschreibung der Methode findet sich im Beispiel unter "Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums".

40

Da die Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums während der Kalzinierung aus apparativen und zeitlichen Gründen nur äußerst schwierig zu bestimmen ist, ist der erforderliche Zeitraum vorteilhafterweise in Vorversuchen experimentell zu be-  
45 stimmen. In der Regel dient hierzu eine Meßreihe, bei der unter definierten Bedingungen getempert wird, wobei die Proben nach unterschiedlichen Zeiten aus dem System entfernt, abgekühlt und be-

## 11

zöglich der mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums analysiert werden.

Im Allgemeinen erstreckt sich der Zeitraum bei Schritt (a) auf  
5 eine Dauer von über 5 Minuten, bevorzugt von über 10 Minuten und besonders bevorzugt von über 15 Minuten. Im Allgemeinen ist ein Zeitraum von maximal 2 Stunden, bevorzugt maximal 1 Stunde zur Einstellung der gewünschten mittleren Oxidationsstufe ausreichend. Unter entsprechend eingestellten Bedingungen (z.B. unterer  
10 Bereich des Temperaturintervalls und/oder geringer Gehalt an molekularem Sauerstoff) ist aber auch ein Zeitraum von über 2 Stunden möglich.

Bei Schritt (b) wird die erhaltene Katalysatorzwischenstufe in  
15 einer Inertgas-Atmosphäre mit einem Gehalt an molekularem Sauerstoff von  $\leq 2$  Vol.-% und an Wasserstoffoxid ( $\text{H}_2\text{O}$ ) von  $\leq 2$  Vol.-% bei einer Temperatur von 350 bis 500°C über einen Zeitraum, der wirksam ist, um in der Zusammensetzung eine atomare Raumordnung einzustellen, die unter Anwendung von  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda =$   
20  $1,54 \cdot 10^{-10}$  m) ein Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm ergibt, das im 2 $\theta$ -Bereich von 10° bis 70° ein Signal/Untergrund-Verhältnis für alle Beugungslinien, welche auf eine Vanadium und Phosphor enthaltende Phase zurückzuführen sind, von  $\leq 10$  aufweist, getempert.

25 Unter dem Begriff Inertgas-Atmosphäre ist eine Gasatmosphäre zu verstehen, welche charakterisiert ist durch einen Gehalt an molekularem Sauerstoff von  $\leq 2$  Vol.-% und an Wasserstoffoxid ( $\text{H}_2\text{O}$ ) von  $\leq 2$  Vol.-%. Bevorzugt liegt der Gehalt an molekularem Sauerstoff bei  $\leq 1$  Vol.-%, besonders bevorzugt bei  $\leq 0,5$  Vol.-%. Der Gehalt an  
30 Wasserstoffoxid liegt bevorzugt bei  $\leq 1,5$  Vol.-% und insbesondere bei  $\leq 1$  Vol.-%. Die Inertgas-Atmosphäre enthält im Allgemeinen überwiegend Stickstoff und/oder Edelgase, wie beispielsweise Argon, wobei hierunter keine Einschränkung zu verstehen ist. Auch Gase, wie beispielsweise Kohlendioxid sind prinzipiell geeignet.  
35 Bevorzugt enthält die Inertgas-Atmosphäre  $\geq 90$  Vol.-% und besonders bevorzugt  $\geq 95$  Vol.-% Stickstoff.

Bevorzugt ist bei Schritt (b) eine Temperatur von 350 bis 450°C, besonders bevorzugt von 375 bis 450°C. Die Temperatur kann während  
40 des Kalzinierschrittes konstant gehalten werden, sie kann im Mittel steigen oder fallen oder auch schwanken. Bevorzugt liegt die Temperatur von Schritt (b) auf gleichem Niveau oder höher als in Schritt (a), besonders bevorzugt um 40 bis 80°C, insbesondere um 40 bis 60°C höher als in Schritt (a).

## 12

Der Zeitraum, über den die Temperung in Schritt (b) aufrecht erhalten wird, ist beim erfindungsgemäßen Verfahren derart zu wählen, daß sich in der Zusammensetzung eine atomare Raumordnung einstellt, die unter Anwendung von CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda =$   
5  $1,54 \cdot 10^{-10}$  m) ein Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm ergibt, das im 2 $\theta$ -Bereich von 10° bis 70° ein Signal/Untergrund-Verhältnis für alle Beugungslinien, welche auf eine Vanadium und Phosphor enthaltende Phase zurückzuführen sind, von  $\leq 10$ , bevorzugt  $\leq 5$ , besonders bevorzugt  $\leq 3$  und ganz besonders bevorzugt  $\leq 2$ , insbesondere  
10  $\leq 1$  aufweist.

Da die Aufnahme eines Pulver-Röntgenbeugungsdiagramms während der Kalzinierung aus apparativen und zeitlichen Gründen nur äußerst schwierig zu bewerkstelligen ist, ist der erforderliche Zeitraum  
15 vorteilhafterweise in Vorversuchen experimentell zu bestimmen. In der Regel dient hierzu eine Meßreihe, bei der unter definierten Bedingungen getempert wird, wobei die Proben nach unterschiedlichen Zeiten aus dem System entfernt, abgekühlt und bezüglich des Pulver-Röntgenbeugungsdiagramms vermessen werden.

20 Im Allgemeinen erstreckt sich der Zeitraum bei Schritt (b) auf eine Dauer von mindestens 0,5 Stunden, bevorzugt von über 1 Stunde und besonders bevorzugt von über 2 Stunden. Im Allgemeinen ist ein Zeitraum von maximal 10 Stunden, bevorzugt maximal  
25 6 Stunden zur Einstellung der gewünschten atomaren Raumordnung ausreichend.

Im Allgemeinen enthält die Kalzinierung (iii) als weiteren, zeitlich nach Schritt (b) durchzuführenden Schritt (c) eine Abkühlung  
30 in einer Inertgas-Atmosphäre mit einem Gehalt an molekularem Sauerstoff von  $\leq 2$  Vol.-% und an Wasserstoffoxid von  $\leq 2$  Vol.-% auf eine Temperatur von  $\leq 300^\circ\text{C}$ , bevorzugt von  $\leq 200^\circ\text{C}$  und besonders bevorzugt von  $\leq 150^\circ\text{C}$ .

35 Die bei Schritt (c) anzuwendende Inertgas-Atmosphäre kann sich im Rahmen der Restriktionen bezüglich molekularem Sauerstoff und Wasserstoffoxid von der in Schritt (b) unterscheiden. Aus praktischen Erwägungen ist es aber vorteilhaft, die gleiche Gasatmosphäre an als in Schritt (b) anzuwenden. Die anzuwendende Inertgas-  
40 Atmosphäre bei Schritt (c) soll hauptsächlich eine Änderung in der atomaren Raumordnung soweit unterbinden, daß das geforderte Signal/Untergrundverhältnis der genannten Beugungslinien im Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm eingehalten wird.

45 Vor, zwischen und/oder nach den Schritten (a) und (b), beziehungsweise (a), (b) und (c) sind beim erfindungsgemäßen Verfahren weitere Schritte möglich. Ohne limitierend zu wirken seien als

weitere Schritte beispielsweise Änderungen in der Temperatur (Aufheizen, Abkühlen), Änderungen in der Gasatmosphäre (Umstellung der Gasatmosphäre), weitere Haltezeiten, Überführungen der Katalysatorzwischenstufe in andere Apparate oder Unterbrechungen  
5 des gesamten Kalziniervorgangs genannt.

Da der Katalysator-Precursor in der Regel vor Beginn der Kalzinierung eine Temperatur von  $< 100^{\circ}\text{C}$  besitzt, ist dieser vor Schritt (a) üblicherweise aufzuheizen. Das Aufheizen kann unter  
10 Anwendung verschiedener Gasatmosphären durchgeführt werden. Vorzugsweise wird das Aufheizen in einer oxidierend wirkenden Atmosphäre, wie unter Schritt (a) definiert, oder einer Inertgas-Atmosphäre, wie unter Schritt (b) definiert, durchgeführt. Auch ein Wechsel der Gasatmosphäre während der Aufheizphase ist mög-  
15 lich. Besonders bevorzugt ist das Aufheizen in der oxidierend wirkenden Atmosphäre, welche auch in Schritt (a) angewendet wird, insbesondere unter Luftatmosphäre.

Aus praktischen Erwägungen liegt die mittlere Aufheizrate im  
20 Allgemeinen in einem Bereich von etwa  $0,2$  bis etwa  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  und bevorzugt von etwa  $0,5$  bis etwa  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Die Bestimmung der mittleren Aufheizrate erfolgt durch Festlegung des Anfangs- und Endpunktes durch die allgemein übliche Tangentenmethode und anschließender Berechnung aus diesen zwei Wertepaaren. Die Ober-  
25 grenze der mittleren Aufheizrate wird hauptsächlich durch den einzusetzenden Apparat, die Untergrenze durch den Zeitbedarf für den gesamten Aufheizvorgang, welcher sich vorteilhafterweise in einem wirtschaftlich sinnvollen Rahmen bewegen sollte, bestimmt. Es sei explizit darauf hingewiesen, daß die aktuelle Aufheizrate,  
30 das heißt die zu einer bestimmten Zeit vorliegenden Aufheizrate, innerhalb des Aufheizvorgangs sehr unterschiedlich sein kann. Aus technischen Gründen ist die Aufheizrate in der ersten Hälfte des Aufheizvorgangs üblicherweise höher als in der zweiten Hälfte. Typische Werte für die erste Hälfte liegen im Allgemeinen im Be-  
35 reich von  $2$  bis  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , bevorzugt von  $5$  bis  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  und für die zweite Hälfte im Allgemeinen im Bereich von  $0,2$  bis  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Die Temperung in Schritt (b) schließt sich bevorzugt direkt an die Temperung des Schrittes (a) an, wobei natürlich die Gasat-  
40 mosphäre entsprechend der oben genannten Angaben von einer oxidierend wirkenden Atmosphäre auf eine Inertgas-Atmosphäre umzustellen ist. Wie bei den obigen Ausführungen zu Schritt (b) bereits angeführt, liegt die Temperatur des Schrittes (b) bevorzugt bei einer höheren Temperatur als die des Schrittes (a).

## 14

Nach Schritt (b) erfolgt bevorzugt eine Abkühlung wie in Schritt (c) beschrieben.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann der Verfahrensschritt der  
5 Kalzinierung (iii) in verschiedenen Apparaten, welche zur Einstellung der erforderlichen Parameter (z.B. Temperatur, Gasatmosphäre) geeignet sind, durchgeführt werden. Als Beispiele geeigneter Apparate seien Schachtofen, Hordenofen, Muffelofen, Rohrofen oder Drehrohrofen genannt.

10

(B) Umsetzung einer fünfwertigen Vanadium-Verbindung mit einem reduzierend wirkenden Agens und einer Phosphor-Verbindung (Verfahrensschritt (i))

15 Bei der Herstellung der Katalysatorvorstufe werden eine fünfwertige Vanadium-Verbindung mit einem reduzierend wirkenden Agens und einer Phosphor-Verbindung zusammengefügt und umgesetzt.

Die Katalysatorvorstufe kann beispielsweise wie in den Patent-  
20 schriften US 5,275,996 und US 5,641,722 oder der Offenlegungsschrift WO 97/12674 beschrieben hergestellt werden.

Als fünfwertige Vanadium-Verbindungen können beim erfindungsgemäßen Verfahren die Oxide, die Säuren und die anorganischen und organischen Salze, welche fünfwertiges Vanadium enthalten, oder deren Gemische, eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz von  
25 Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ ), Ammoniummetavanadat ( $NH_4VO_3$ ) und Ammoniumpolyvanadat ( $(NH_4)_2V_6O_{16}$ ), insbesondere Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ ). Die als Feststoff vorliegenden fünfwertigen Vanadium-Verbindungen  
30 werden in Form eines Pulvers, bevorzugt in einem Kornbereich von 50 bis 500  $\mu m$  eingesetzt. Liegen deutlich größere Partikel vor, so wird der Feststoff vor dessen Einsatz zerkleinert und gegebenenfalls gesiebt. Geeignete Apparate sind beispielsweise Kugelmühlen oder Planetenmühlen.

35

Als Phosphor-Verbindungen können beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl reduzierend wirkende Phosphor-Verbindungen, wie beispielsweise Phosphorige Säure, als auch fünfwertige Phosphor-Verbindungen, wie beispielsweise Phosphorpentoxid ( $P_2O_5$ ), Orthophosphorsäure ( $H_3PO_4$ ), Pyrophosphorsäure ( $H_4P_2O_7$ ), Polyphosphorsäuren der  
40 allgemeinen Formel  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  mit  $n \geq 3$  oder deren Gemische eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz fünfwertiger Phosphor-Verbindungen. Üblicherweise gibt man den Gehalt der genannten Verbindungen und Gemische in Gew.-%, bezogen auf  $H_3PO_4$  an. Bevor-  
45 zugt ist der Einsatz von 80 bis 110%-iger  $H_3PO_4$ , besonders bevor-



zugt von 95 bis 110%-iger  $H_3PO_4$  und ganz besonders bevorzugt von 100 bis 105%-iger  $H_3PO_4$ .

Als reduzierend wirkendes Agens können sowohl anorganische Verbindungen, wie beispielsweise reduzierend wirkende Phosphor-Verbindungen (z.B. Phosphorige Säure) oder organische Verbindungen, wie beispielsweise Alkohole eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz von unsubstituierten oder substituierten, acyclischen oder cyclischen  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkoholen. Als geeignete Beispiele seien Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol (Isopropanol), 1-Butanol, 2-Butanol (sek.-Butanol), 2-Methyl-1-propanol (Isobutanol), 1-Pentanol (Amylalkohol), 3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol), 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 1-Undecanol und 1-Dodecanol genannt. Besonders bevorzugt sind 1-Butanol und 2-Methyl-1-propanol (Isobutanol), insbesondere 2-Methyl-1-propanol (Isobutanol).

Bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als fünfwertigen Vanadium-Verbindung Vanadiumpentoxid, als reduzierend wirkendes Agens einen unsubstituierten oder substituierten, acyclischen oder cyclischen  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkanol und als Phosphor-Verbindung Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Polyphosphorsäuren oder deren Gemische ein.

Das Zusammenfügen der Komponenten fünfwertige Vanadium-Verbindung, Phosphor-Verbindung und reduzierend wirkendes Agens kann beim erfindungsgemäßen Verfahren auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Im Allgemeinen führt man das Zusammenfügen in dem für die anschließende Umsetzung geeigneten Reaktionsapparat, beispielsweise einem Rührkessel, in einem Temperaturbereich von 0 bis  $50^\circ C$ , bevorzugt Umgebungstemperatur, durch. Durch Freisetzung von Mischungswärme sind Temperaturerhöhungen möglich.

In einer bevorzugten Variante legt man das reduzierend wirkende Agens im Reaktionsapparat vor und fügt die fünfwertige Vanadium-Verbindung, bevorzugt unter Rühren hinzu. Anschließend gibt man die Phosphor-Verbindung, welche gegebenenfalls mit einer weiteren Teilmenge des reduzierend wirkenden Agens verdünnt sein kann, hinzu. Sofern noch nicht die gesamte Menge des reduzierend wirkenden Agens zugegeben wurde, kann der noch fehlende Teil ebenfalls dem Reaktionsapparat zugegeben werden.

In einer anderen Variante legt man das reduzierend wirkende Agens und die Phosphor-Verbindung im Reaktionsapparat vor und fügt die fünfwertige Vanadium-Verbindung, bevorzugt unter Rühren hinzu.

## 16

Es sei darauf hingewiesen, daß zusätzlich zu den obigen Ausführungen auch ein weiteres, flüssiges Verdünnungsmittel, zugegeben werden kann. Als Beispiele seien Alkohole und in geringen Mengen Wasser genannt. Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt  
5 ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Das relative molare Verhältnis der zuzugebenden Phosphor-Verbindung zu der zuzugebenden fünfwertigen Vanadium-Verbindung wird im allgemeinen entsprechend dem gewünschten Verhältnis im Katalysator-Precursor eingestellt.  
10

Die Menge des zuzugebenden reduzierend wirkenden Agens sollte über der für die Reduktion des Vanadiums von der Oxidationstufe +5 auf eine Oxidationstufe im Bereich +3,5 bis +4,5 stöchiometrisch erforderlichen Menge liegen. Wird, wie in der bevorzugten Variante, kein sogenanntes flüssiges Verdünnungsmittel zugegeben, so ist die Menge des zuzugebenden reduzierend wirkenden Agens mindestens so zu bemessen, daß mit der fünfwertigen Vanadium-Verbindung eine Aufschlammung gebildet werden kann, welche eine intensive Vermischung mit der zuzugebenden Phosphor-Verbindung ermöglicht. Setzt man Alkohole als reduzierend wirkendes Agens ein, so beträgt das molare Alkohol/Vanadium-Verhältnis im Allgemeinen 5 bis 15 und bevorzugt 6 bis 9.  
15  
20

25 Sind die fünfwertige Vanadium-Verbindung, die Phosphor-Verbindung und das reduzierend wirkende Agens zusammengefügt, so wird die Aufschlammung zur Umsetzung der genannten Verbindungen und Bildung des Katalysator-Precursors erhitzt. Der zu wählende Temperaturbereich ist von verschiedenen Faktoren, insbesondere der Reduktionswirkung und dem Siedepunkt der Komponenten abhängig. Im Allgemeinen stellt man eine Temperatur von 50 bis 200°C, bevorzugt von 100 bis 200°C ein. Die flüchtige Verbindungen, wie beispielsweise Wasser oder im Falle des bevorzugten Einsatzes eines Alkohols der reduzierend wirkende Alkohol und dessen Abbauprodukte,  
30 wie etwa Aldehyd oder Carbonsäure, verdampfen aus der Reaktionsmischung und können entweder abgeführt oder partiell oder vollständig kondensiert und rückgeführt werden. Bevorzugt ist die partielle oder vollständige Rückführung durch Erhitzen unter Rückfluß. Besonders bevorzugt ist die vollständige Rückführung.  
35 Die Umsetzung bei erhöhter Temperatur beansprucht im allgemeinen mehrere Stunden und ist von vielen Faktoren, wie beispielsweise der Art der zugegebenen Komponenten, der Temperatur abhängig. Zudem können auch über die Temperatur und die gewählte Erhitzungsdauer in einem gewissen Bereich die Eigenschaften des Katalysator-Precursor eingestellt und beeinflußt werden. Die Parameter  
40  
45

Temperatur und Zeit können für ein bestehendes System durch wenige Versuche einfach optimiert werden.

Werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren promotor-Katalysator-Precursor hergestellt, so wird der Promotor im Allgemeinen beim Zusammenfügen der fünfwertigen Vanadium-Verbindung, der Phosphor-Verbindung und des reduzierend wirkenden Agens in Form eines anorganischen oder organischen Salzes zugegeben. Geeignete Promotor-Verbindungen sind beispielsweise die Acetate, Acetylacetone, Oxalate, Oxide oder Alkoxide der zuvor genannten Promotormetalle, wie etwa Cobalt(II)-acetat, Cobalt(II)-acetylacetonat, Cobalt(II)-chlorid, Molybdän(VI)-oxid, Molybdän(III)-chlorid, Eisen(III)-acetylacetonat, Eisen(III)-chlorid, Zink(II)-oxid, Zink(II)-acetylacetonat, Lithiumchlorid, Lithiumoxid, Bismut(III)-chlorid, Bismut(III)-ethylhexanoat, Nickel(II)-ethylhexanoat, Nickel(II)-oxalat, Zirkonylchlorid, Zirkon(IV)-butoxid, Silizium(IV)-ethoxid, Niob(V)-chlorid und Niob(V)-oxid. Für weitere Details sei auf die zuvor genannten WO-Offenlegungsschriften und US-Patente verwiesen.

20

(C) Isolierung des gebildeten Katalysator-Precursors (Verfahrensschritt (ii))

Nach Beendigung der vorgenannten Temperaturbehandlung in Verfahrensschritt (i) wird der gebildete Katalysator-Precursor isoliert, wobei vor der Isolierung gegebenenfalls noch eine Abkühlphase sowie eine Lagerungs- oder Alterungsphase der abgekühlten Reaktionsmischung zwischengeschaltet werden können. Bei der Isolierung wird der feste Katalysator-Precursor von der flüssigen Phase abgetrennt. Geeignete Methoden sind beispielsweise Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren. Bevorzugt wird der Katalysator-Precursor durch Filtrierung isoliert.

In der vorliegenden Einteilung sind dem Verfahrensschritt (ii) des weiteren noch Zwischenschritte, wie beispielsweise das Waschen, das Trocknen des Katalysator-Precursors sowie gegebenenfalls auch dessen Formgebung zuzuordnen.

Der isolierte Katalysator-Precursor kann ungewaschen oder gewaschen weiterverarbeitet werden. Bevorzugt wird der isolierte Katalysator-Precursor mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen, um beispielsweise noch anhaftendes reduzierend wirkendes Agens (z.B. Alkohol) oder dessen Abbauprodukte zu entfernen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol), aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Pentan, Hexan, Benzine, Benzol, Toluol, Xylole), Ketone (z.B. 2-Propanon (Aceton), 2-Butanon, 3-Penta-

non), Ether (z.B. 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan) oder deren Mischungen. Wird der Katalysator-Precursor gewaschen, so werden bevorzugt 2-Propanon und/oder Methanol und besonders bevorzugt Methanol eingesetzt.

5

Nach der Isolierung des Katalysator-Precursors beziehungsweise nach dem Waschen wird der Feststoff im Allgemeinen getrocknet. Die Trocknung kann unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden. Im Allgemeinen führt man sie bei einem Druck von 0,0

- 10 ("Vakuum") bis 0,1 MPa abs ("Atmosphärendruck") durch. Die Trocknungstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 250°C, wobei bei einer Trocknung unter Vakuum gegenüber einer Trocknung unter Atmosphärendruck vielfach niedrigere Temperaturen angewandt werden können. Die gegebenenfalls bei der Trocknung überstehende Gasat-
- 15 mosphäre kann Sauerstoff, Wasserstoffdampf und/oder Inertgase, wie etwa Stickstoff, Kohlendioxid oder Edelgase enthalten. Bevorzugt führt man die Trocknung bei einem Druck von 1 bis 30 kPa abs und einer Temperatur von 50 bis 200°C unter sauerstoffhaltiger oder sauerstofffreier Restgasatmosphäre, wie beispielsweise Luft
- 20 oder Stickstoff, durch.

- Im Allgemeinen wird das erhaltene getrocknete Katalysator-Precursorpulver vor der Kalzinierung (iii) in Formkörper überführt, auch wenn dies für das erfindungsgemäße Verfahren nicht zwingend
- 25 ist. Die Formgebung kann auf verschiedene Art und Weise, wie beispielsweise der Extrusion des angeteigten Katalysator-Precursor-Pulvers oder der Tablettierung erfolgen. Bevorzugt ist die Tablettierung. Geeignete Formkörper sind beispielsweise Tabletten, Zylinder, Hohlzylinder, Kugeln, Stränge, Wagenräder oder Extrude.
- 30 date. Bevorzugt sind Tabletten und Hohlzylinder, insbesondere Hohlzylinder.

- Vor der Formgebung des Katalysator-Precursors ist es vielfach von Vorteil, dem Katalysator-Precursorpulver sogenannte Hilfsmittel
- 35 unterzumischen. Als nicht-limitierende Beispiele seien Tabletterhilfsmittel, wie beispielsweise Graphit, und Porenbildner genannt. Es sei hier auf die bei der Beschreibung des Katalysators erfolgten Ausführungen und Definitionen verwiesen.

- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform zur Formgebung wird das Katalysator-Precursorpulver mit etwa 2 bis 4 Gew.-% Graphit intensiv vermischt und in einer Tablettenpresse vorverdichtet. Die vorverdichteten Partikel werden in einer Mühle zu einem Granulat mit etwa 0,2 bis 1,0 mm Partikeldurchmesser gemahlen und in einer
- 45 Ringtablettenpresse zu Ringen geformt.

## 19

In einer weiteren Ausführungsform zur Formgebung wird das Katalysator-Precursorpulver mit etwa 2 bis 4 Gew.-% Graphit und zusätzlich mit 5 bis 20 Gew.-% eines Porenbildners intensiv vermischt und wie oben beschrieben weiterbehandelt und zu Ringen geformt.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform gibt man die gewünschten Mengen an Vanadiumpentoxid-Pulver und Isobutanol in einen Rührkessel und schlämmt den Reaktorinhalt durch Rühren auf. Nun läßt man zur gerührten Aufschlammung die gewünschte Menge an Phosphorsäure, welche bevorzugt mit weiterem Isobutanol vermischt ist, zulaufen. Die erhaltene Vanadium-, Phosphor- und Alkohol-enthaltende Aufschlammung wird unter Rückfluß erhitzt und bei der gewünschten Temperatur über mehrere Stunden gehalten. Anschließend kühlt man die Reaktionsmischung unter weiterem Rühren ab und gibt sie auf eine Filternutsche. Der abfiltrierte Katalysator-Precursor wird nun noch mit Methanol gewaschen und bei einem Unterdruck von 1 bis 30 kPa abs, bevorzugt 1 bis 2 kPa abs bei 50 bis 200°C, bevorzugt 50 bis 100°C getrocknet. Dem Katalysator-Precursorpulver werden nun etwa 2 bis 4 Gew.-% Graphit als Tablettierhilfsmittel untermischt und die Mischung anschließend in einer Tablettendruckpresse zu Tabletten oder Hohlzylindern tablettiert. Die erhaltenen Formkörper werden nun in Luftatmosphäre auf eine Temperatur im Bereich von 300 bis 450°C aufgeheizt und zur Einstellung der gewünschten mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums über einen Zeitraum von etwa 5 Minuten bis maximal 2 Stunden unter diesen Bedingungen belassen. Nun wird die bisher zugeführte Luft durch Stickstoff verdrängt, die Temperatur bevorzugt um 40 bis 80°C erhöht und die Formkörper für weitere 0,5 bis 10 Stunden unter diesen Bedingungen belassen, bis sich die gewünschte atomare Raumordnung eingestellt hat. Zum Schluß der Kalzinierbehandlung werden die Formkörper unter Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von < 100°C abgekühlt.

Desweiteren wurde ein Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, wobei der Katalysator Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthält, das molare Phosphor/Vanadium-Verhältnis 0,9 bis 1,5 beträgt und welcher Partikel mit einem gemittelten Durchmesser von mindestens 2 mm aufweist, gefunden, welcher gemäß dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

Der erfindungsgemäße Katalysator ermöglicht die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit einer höheren Aktivität, einer höheren Selektivität zu und

eine höhere Ausbeute an Maleinsäureanhydrid als die Katalysatoren nach dem Stand der Technik.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des Katalysator  
5 ist technisch einfach durch Umsetzung einer fünfwertigen Vanadium-Verbindung mit einem reduzierend wirkenden Agens und einer Phosphor-Verbindung, Isolierung des gebildeten Katalysator-Precursors und Kalzinierung des Katalysator-Precursors unter definierten Bedingungen durchführbar.

10

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man den erfindungsgemäßen Katalysator gemäß  
15 obiger Beschreibung einsetzt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid werden im allgemeinen Rohrbündelreaktoren eingesetzt.  
20 Ein Rohrbündelreaktor besteht wiederum aus mindestens einem Reaktorrohr, welches zur Beheizung und/oder Kühlung von einem Wärmeträgermedium umgeben ist. Im Allgemeinen enthalten die technisch eingesetzten Rohrbündelreaktoren wenige hundert bis mehrere zehntausend parallel-geschaltete Reaktorrohre.

25

Als Kohlenwasserstoffe sind im erfindungsgemäßen Verfahren aliphatische und aromatische, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise 1,3-Butadien, 1-Buten, 2-cis-Buten, 2-trans-Buten, n-Butan,  
30 C<sub>4</sub>-Gemisch, 1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien, 1-Penten, 2-cis-Penten, 2-trans-Penten, n-Pentan, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, Cyclopenten, Cyclopentan, C<sub>5</sub>-Gemisch, Hexene, Hexane, Cyclohexan und Benzol geeignet. Bevorzugt eingesetzt werden 1-Buten, 2-cis-Buten, 2-trans-Buten, n-Butan, Benzol oder deren Mischungen geeignet.  
35 gnet. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von n-Butan und n-Butan-haltigen Gasen und Flüssigkeiten. Das verwendete n-Butan kann beispielsweise aus dem Erdgas, aus Steamcrackern oder FCC-Crackern stammen.

40 Die Zugabe des Kohlenwasserstoffs erfolgt im Allgemeinen mengen-geregelt, d.h. unter stetiger Vorgabe einer definierten Menge pro Zeiteinheit. Der Kohlenwasserstoff kann in flüssiger oder gasförmiger Form dosiert werden. Bevorzugt ist die Dosierung in flüssiger Form mit anschließender Verdampfung vor Eintritt in den Rohrbündelreaktor.  
45

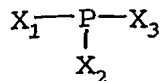
## 21

Als Oxidationsmittel werden Sauerstoff enthaltende Gase, wie beispielsweise Luft, synthetische Luft, ein mit Sauerstoff angereichertes Gas oder auch sogenannter "reiner", d.h. z.B. aus der Luftzerlegung stammender Sauerstoff eingesetzt. Auch das Sauerstoff-enthaltende Gas wird mengengeregelt zugegeben.

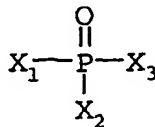
Das durch den Rohrbündelreaktor zu leitende Gas enthält im Allgemeinen Inertgas. Üblicherweise beträgt der Inertgasanteil zu Beginn 50 bis 95 Vol.-%. Inertgase sind alle Gase, welche nicht direkt zu einer Bildung an Maleinsäureanhydrid beitragen, wie beispielsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, oxygenierte und nicht-oxygenierte Kohlenwasserstoffe mit weniger als vier Kohlenstoffatomen (z.B. Methan, Ethan, Propan, Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure, Ethanol, Acetaldehyd, Essigsäure, Propanol, Propionaldehyd, Propionsäure, Acrolein, Crotonaldehyd) und deren Mischungen. Im Allgemeinen wird das Inertgas über das Sauerstoff-enthaltende Gas in das System eingebracht. Es ist aber auch möglich, weitere Inertgase separat zuzuführen. Eine Anreicherung mit weiteren Inertgasen, welche beispielsweise aus der Partialoxidation der Kohlenwasserstoffe stammen können, ist über eine partielle Rückführung des gegebenenfalls aufbereiteten Reaktionsaustrags möglich.

Zur Gewährung einer langen Katalysatorstandzeit und weiteren Erhöhung von Umsatz, Selektivität, Ausbeute, Katalysator-Belastung und Raum/Zeit-Ausbeute wird dem Gas beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eine flüchtige Phosphorverbindung zugeführt. Ihre Konzentration beträgt zu Beginn, d.h. am Reaktoreingang, mindestens 0,2 Volumen-ppm, d.h.  $0,2 \cdot 10^{-6}$  Volumenanteile der flüchtigen Phosphorverbindungen bezogen auf das Gesamtvolumen des Gases am Reaktoreingang. Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,2 bis 20 Volumen-ppm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 10 Volumen-ppm. Als flüchtige Phosphorverbindungen sind all jene Phosphor-enthaltende Verbindungen zu verstehen, welche in der gewünschten Konzentration unter den Einsatzbedingungen gasförmig vorliegen. Beispielsweise seien Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) genannt

40



(I) und

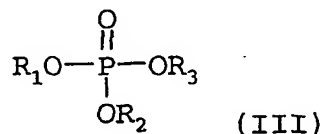


(II)

45

wobei  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl,  $C_3$ -bis  $C_6$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl,  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkoxy,  $C_3$ -bis  $C_6$ -Cycloalkoxy und  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aroxy bedeuten. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III)

5



10

wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl,  $C_3$ -bis  $C_6$ -Cycloalkyl und  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl bedeuten. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (II), bei denen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl bedeuten, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl. Ganz besonders bevorzugt sind Trimethylphosphat, Triethylphosphat und Tripropylphosphat, insbesondere Triethylphosphat.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 350 bis 480°C durchgeführt. Unter der genannten Temperatur wird die Temperatur der im Rorbündelreaktor befindlichen Katalysatorschüttung verstanden, welche bei Ausübung des Verfahrens in Abwesenheit einer chemischen Reaktion vorliegen würde. Ist diese Temperatur nicht an allen Stellen exakt gleich, so meint der Begriff den Zahlenmittelwert der Temperaturen längs der Reaktionszone. Insbesondere bedeutet dies, daß die wahre, am Katalysator vorliegende Temperatur aufgrund der Exothermie der Oxidationsreaktion auch außerhalb des genannten Bereichs liegen kann. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur von 380 bis 460°C, besonders bevorzugt 380 bis 430°C durchgeführt.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei einem Druck unterhalb von Normaldruck (z.B. bis 0,05 MPa abs) als auch oberhalb von Normaldruck (z.B. bis 10 MPa abs) ausgeübt werden. Darunter ist der in der Rohrbündelreaktor-Einheit vorliegende Druck zu verstehen. Bevorzugt ist ein Druck von 0,1 bis 1,0 MPa abs, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 MPa abs.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in zwei bevorzugten Verfahrensvarianten, der Variante mit "geradem Durchgang" und der Variante mit "Rückführung" durchgeführt werden. Beim "geraden Durchgang" wird aus dem Reaktorausstrag Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte entfernt und das verbleibende Gasgemisch ausgeschleust und gegeben-

45



nenfalls thermisch verwertet. Bei der "Rückführung" wird aus dem Reaktorausstrag ebenfalls Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte entfernt, das verbleibende Gasgemisch, welches nicht-umgesetzten Kohlenwasserstoff  
5 enthält, ganz oder teilweise zum Reaktor rückgeführt. Eine weitere Variante der "Rückführung" ist die Entfernung des nicht-umgesetzten Kohlenwasserstoffs und dessen Rückführung zum Reaktor.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung  
10 von Maleinsäureanhydrid setzt man n-Butan als Ausgangs-Kohlenwasserstoff ein und führt die heterogenkatalytische Gasphasenoxidation "geraden Durchgang" an dem erfindungsgemäßen Katalysator durch.

15 Luft als Sauerstoff- und Inertgas-enthaltendes Gas wird mengen-  
regelt in die Zufuhr-Einheit gegeben. n-Butan wird ebenfalls mengen-  
geregelt, jedoch in bevorzugt flüssiger Form über eine Pumpe  
zugeführt und im Gasstrom verdampft. Das Verhältnis zwischen den  
zugeführten Mengen an n-Butan und Sauerstoff wird im allgemeinen  
20 entsprechend der Exothermie der Reaktion und der gewünschten  
Raum/Zeit-Ausbeute eingestellt und ist daher beispielsweise von  
der Art und Menge des Katalysators abhängig. Als weitere Kompo-  
nente wird dem Gasstrom als flüchtige Phosphorverbindung bevor-  
zugt Trialkylphosphat mengenregelt zugegeben. Die flüchtige  
25 Phosphorverbindung kann beispielsweise unverdünnt oder verdünnt  
in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, zugege-  
ben werden. Die erforderliche Menge der Phosphor-Verbindung ist  
von verschiedenen Parametern, beispielsweise der Art und Menge  
des Katalysators oder den Temperaturen und Drücken in der Anlage,  
30 abhängig und für jedes System zu adaptieren.

Der Gasstrom wird zur innigen Durchmischung durch einen statischen Mischer und zur Aufheizung durch einen Wärmetauscher geleitet. Der durchmischte und vorgeheizte Gasstrom wird nun zum Rohr-  
35 bündelreaktor geleitet, in dem sich der erfindungsgemäße Katalysator befindet. Der Rohrbündelreaktor wird vorteilhaft durch einen Salzschnelzen-Kreislauf temperiert. Die Temperatur wird derart eingestellt, daß bevorzugt ein Umsatz pro Reaktordurchgang von 75 bis 90% erreicht wird.

40

Der aus dem Rohrbündelreaktor stammende Produktgasstrom wird in einem Wärmetauscher heruntergekühlt und der Einheit zur Abtrennung des Maleinsäureanhydrids zugeführt. Die Einheit enthält in der bevorzugten Ausführungsform mindestens einen Apparat zur ab-  
45 sorptiven Entfernung des Maleinsäureanhydrids und gegebenenfalls der oxygenierten Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte. Geeignete Apparate sind beispielsweise mit einer Absorptionsflüssigkeit ge-

füllte Behälter, durch die das heruntergekühlte Austragsgas geleitet wird oder Apparate, in denen die Absorptionsflüssigkeit in den Gasstrom eingesprüht wird. Die Maleinsäureanhydrid-haltige Lösung wird zur weiteren Verarbeitung oder zur Isolierung des Wertprodukts aus der Anlage ausgeschleust. Der verbleibende Gasstrom wird ebenfalls aus der Anlage ausgeschleust und gegebenenfalls einer Einheit zur Rückgewinnung des nicht-umgesetzten n-Butans zugeführt.

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren ermöglicht eine hohe Kohlenwasserstoff-Belastung des Katalysators bei einem hohen Umsatz infolge einer hohen Aktivität. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht ferner eine hohe Selektivität, eine hohe Ausbeute und daher auch eine hohe Raum/Zeit-Ausbeute an Maleinsäureanhydrid.
- 15 Raum/Zeit-Ausbeute an Maleinsäureanhydrid.

#### Beispiele

#### Definitionen

20

Die in dieser Schrift verwendeten Größen sind, falls nicht anders erwähnt, wie folgt definiert:

25

$$\text{Umsatz } U = \frac{n_{KW,Reaktor,ein} - n_{KW,Reaktor,aus}}{n_{KW,Reaktor,ein}}$$

30

$$\text{Selektivität } S = \frac{n_{MSAReaktor,aus}}{n_{KW,Reaktor,ein} - n_{KW,Reaktor,aus}}$$

35

$$\text{Ausbeute } A = U \cdot S$$

#### 40 Röntgendiffraktometrische Analyse der Katalysatoren

Zur röntgendiffraktometrischen Analyse wurden die Katalysatoren pulverisiert und in einem Röntgenpulverdiffraktometer vom Typ "D5000 Fa. Siemens Theta/Theta" vermessen. Die Meßparameter waren wie folgt:

45

## 25

	Kreisdurchmesser	435 mm
	Röntgenstrahlung	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10}$ m)
	Röhrenspannung	40 kV
	Röhrenstrom	30 mA
5	Aperturblende	variabel V20
	Streustrahlblende	variabel V20
	Sekundärmonochromator	Graphit
	Monochromatorblende	0,1 mm
	Szintillationszähler	
	Detektorblende	0,6 mm
10	Schrittweite	0,02° 2 $\theta$
	Schrittmodus	kontinuierlich
	Meßzeit	2,4 s / Schritt
	Meßgeschwindigkeit	0,5° 2 $\theta$ / min

- 15 Das Signal/Untergrund-Verhältnis der Beugungslinien des Pulver-Röntgenbeugungsdiagramms wurde wie im Text beschrieben ermittelt.

Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums

- 20 Die Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums erfolgte über potentiometrische Titration nach der untenstehend beschriebenen Methode.

Zur Bestimmung werden jeweils 200 bis 300 mg der Probe unter Argonatmosphäre in eine Mischung aus 15 mL 50%-iger Schwefelsäure und 5 mL 85%-iger Phosphorsäure gegeben und unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird anschließend in ein Titrationsgefäß, welches mit zwei Pt-Elektroden ausgestattet ist, überführt. Die Titrationen werden jeweils bei 80°C durchgeführt.

- 30 Zuerst erfolgt eine Titration mit 0,1 molarer Kaliumpermanganat-Lösung. Werden zwei Stufen in der potentiometrischen Kurve erhalten, so lag das Vanadium in einer mittleren Oxidationsstufe von +3 bis kleiner +4 vor. Wird nur eine Stufe erhalten, so lag das Vanadium in einer Oxidationsstufe von +4 bis kleiner +5 vor.

- Bei dem erstgenannten Fall (zwei Stufen /  $+3 \leq V_{ox} < +4$ ) enthält die Lösung kein  $V^{5+}$ , das heißt das gesamte Vanadium wurde titrimetrisch erfaßt. Über den Verbrauch der 0,1 molaren Kaliumpermanganat-Lösung und der Lage der beiden Stufen wird die Menge an  $V^{3+}$  und  $V^{4+}$  berechnet. Der gewichtete Mittelwert ergibt dann die mittlere Oxidationsstufe.

- Bei dem zweitgenannten Fall (eine Stufe /  $+4 \leq V_{ox} < +5$ ) kann aus dem Verbrauch der 0,1 molaren Kaliumpermanganat-Lösung die Menge an  $V^{4+}$  berechnet werden. Durch anschließende Reduktion des gesamten  $V^{5+}$  der erhaltenen Lösung mit einer 0,1 molaren Ammonium-

## 26

eisen(II)-sulfat-Lösung und erneute Oxidation mit 0,1 molarer Kaliumpermanganat-Lösung kann die Gesamtmenge an Vanadium berechnet werden. Die Differenz zwischen der Gesamtmenge an Vanadium und der Menge an  $V^{4+}$  ergibt die ursprünglich vorhandene Menge an  $V^{5+}$ .

- 5 Der gewichtete Mittelwert ergibt dann die mittlere Oxidationsstufe.

## Versuchsanlage

- 10 Die Versuchsanlage war mit einer Feeddosiereinheit und einem elektrisch beheizten Reaktorrohr ausgestattet. Die Reaktionsrohrlänge betrug 30 cm, der Innendurchmesser des Reaktorrohres 11 mm. Es wurden jeweils 12 g Katalysator in Form eines Splitts der Korngröße 0,7 bis 1,0 mm mit dem gleichen Volumen Inertmaterial  
15 (Steatitkugeln) vermischt und in das Reaktionsrohr gefüllt. Das verbleibende Leervolumen wurde mit weiterem Inertmaterial (Steatitkugeln) aufgefüllt. Der Reaktor wurde im "geraden Durchgang" betrieben. Der Reaktordruck betrug 0,1 MPa abs. Als Oxidationsgas wurde Luft eingesetzt. n-Butan wurde verdampft und gasförmig mengengeregelt dosiert. Die Versuchsanlage wurde mit einer GHSV von  
20 2000  $h^{-1}$ , einer n-Butan-Konzentration von 2,0 Vol.-% und einem Wassergehalt von 1,0 Vol.-% betrieben. Das entstandene Produktgas wurde gaschromatografisch analysiert.

- 25 Beispiel 1 (Katalysator A, erfindungsgemäß)

## Herstellung des Katalysator-Precursors:

- In einem 240 L-Rührkessel wurden unter Rühren 11,8 kg 100%-ige  
30 Orthophosphorsäure in 150 L Isonutanol gelöst und anschließend 9,09 kg Vanadiumpentoxid-Pulver der mittleren Korngröße 120  $\mu m$  (Hersteller Firma GfE, Nürnberg, Deutschland) unter weiterem Rühren zugegeben. Die Aufschlämmung wurde 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene  
35 Niederschlag wurde abfiltriert und über Nacht bei 150°C im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Pulver bei 260 bis 270°C unter Luftatmosphäre in einem Muffelofen getempert. Das getemperte Pulver wurde bei Raumtemperatur mit 3 Gew.-% Graphit innig vermischt und zu 5 mm x 3 mm x 2 mm Hohlzylindern tablettiert  
40 (äußerer Durchmesser x Höhe x Durchmesser des inneren Lochs).

## Kalzinierung:

- 50 g der Hohlzylinder wurden in einem Muffelofen unter Luftatmosphäre (kontinuierliche Zufuhr von 50  $Nl/h$ ) mit einer Heizrate von 7°C/min auf 250°C, anschließend mit einer Heizrate von  
45 2°C/min auf 385°C aufgeheizt und 10 Minuten unter diesen Bedingun-

## 27

gen belassen. Nun wurde die Atmosphäre durch Schließen der Luftzufuhr und Zugabe von Stickstoff (Zufuhr von 50 Nl/h, O<sub>2</sub>-Gehalt  $\leq 1$  Vol.-% und H<sub>2</sub>O-Gehalt  $\leq 1$  Vol.-%) auf eine Stickstoff-Inertgasatmosphäre umgestellt. Unter der eingestellten Inertgasatmosphäre wurde auf 425°C aufgeheizt und für 3 Stunden unter diesen Bedingungen belassen. Zuletzt wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

## Charakterisierung des Katalysators:

- 10 Der erhaltene Katalysator konnte durch ein molares Phosphor/Vanadium-Verhältnis von 1,05, eine mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums von +4,15 und eine BET-Oberfläche von 17 m<sup>2</sup>/g charakterisiert werden. Das Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm zeigte im 2 $\theta$ -Bereich von 10° bis 70° ein breites Intensitätsmaximum bei 27° und
- 15 ein Signal/Untergrund-Verhältnis für alle Beugungslinien, mit Ausnahme der durch den Graphit verursachten Beugungslinie bei einem 2 $\theta$ -Wert von etwa 26,6°, von  $\leq 0,5$ . Das Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm ist in Abbildung 1 dargestellt.

## 20 Katalytischer Test:

Der katalytische Test wurde in der Versuchsanlage unter den angegebenen Bedingungen bei einer Temperatur von 400°C durchgeführt. Es wurde ein Umsatz von 85,3% und eine Selektivität von 69,3% erreicht. Die erhaltene Ausbeute betrug 59,1%.

## Beispiel 2 (Katalysator B, Vergleichsbeispiel)

## Herstellung des Katalysator-Precursors:

- 30 Die Herstellung des Katalysator-Precursors einschließlich der Formgebung erfolgte analog Beispiel 1.

## Kalzinierung:

- 35 Die Formkörper wurden nun in einem Muffelofen unter Luft mit einer Heizrate von 7,5°C/min zunächst auf 250°C, anschließend mit einer Heizrate von 2°C/min auf 285°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 10 Minuten belassen. Anschließend wurde die Gasatmosphäre von Luft auf Stickstoff/Wasserdampf (Molverhältnis 1:1) um-
- 40 gestellt, auf 425°C erhitzt und für 3 Stunden unter diesen Bedingungen belassen. Abschließend wurde unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt.

## Charakterisierung des Katalysators:

Der erhaltene Katalysator konnte durch ein molares Phosphor/Vanadium-Verhältnis von 1,04, eine mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums von +4,18 und eine BET-Oberfläche von 19 m<sup>2</sup>/g charakterisiert werden. Das Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm ist in Abbildung 2 dargestellt. Eine Auswertung des Linienmusters ergab, daß der Katalysator im Wesentlichen aus kristallinem Vanadylpyrophosphat (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bestand, wobei die intensitätsstärkste Linie bei einem 2θ-Wert von 28,5° ein Signal/Untergrund-Verhältnis von 17 aufwies.

## Katalytischer Test:

- 15 Der katalytische Test wurde in der Versuchsanlage unter den angegebenen Bedingungen bei einer Temperatur von 410°C durchgeführt. Es wurde ein Umsatz von 84,5% und eine Selektivität von 66,0% erreicht. Die erhaltene Ausbeute betrug 55,8%.
- 20 Die Beispiele 1 und 2 zeigen, daß der erfindungsgemäße Katalysator selbst bei einer um 10°C niedrigeren Temperatur zu einem um etwa 1 rel.-% höheren Umsatz und einer um etwa 6 rel.-% höheren Ausbeute an Maleinsäureanhydrid führt.

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch  
5 heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasser-  
stoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, wobei der Kata-  
lysatoren Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthält, das molare  
Phosphor/Vanadium-Verhältnis 0,9 bis 1,5 beträgt und welcher  
10 Partikel mit einem gemittelten Durchmesser von mindestens  
2 mm aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammenset-  
zung unter Anwendung von CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10}$  m)  
ein Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm ergibt, das im 2 $\theta$ -Bereich  
von 10° bis 70° ein Signal/Untergrund-Verhältnis für alle Be-  
ugungslinien, welche auf eine Vanadium und Phosphor enthal-  
15 tende Phase zurückzuführen sind, von  $\leq 10$  aufweist.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Zusammensetzung unter Anwendung von CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda =$   
1,54  $\cdot 10^{-10}$  m) ein Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm ergibt, das  
20 im 2 $\theta$ -Bereich von 10° bis 70° ein Signal/Untergrund-Verhältnis  
für alle Beugungslinien, welche auf eine Vanadium und Phos-  
phor enthaltende Phase zurückzuführen sind, von  $\leq 3$  aufweist.
3. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeich-  
25 net, daß das molare Phosphor/Vanadium-Verhältnis 1,0 bis 1,05  
beträgt.
4. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der Katalysator ein Tablettierhilfsmittel ent-  
30 hält.
5. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-  
net, daß die mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums +3,9 bis  
+4,4, die BET-Oberfläche 10 bis 50 m<sup>2</sup>/g, das Porenvolumen 0,1  
35 bis 0,5 ml/g und die Schüttdichte 0,5 bis 1,5 kg/l beträgt.
6. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeich-  
net, daß der Katalysator Formkörper mit einer im Wesentlichen  
hohlzylinderförmigen Struktur aufweist.  
40
7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Herstel-  
lung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische  
Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens  
vier Kohlenstoffatomen, der eine katalytisch aktive Masse  
45 enthaltend Vanadium, Phosphor und Sauerstoff umfasst und bei

## 30

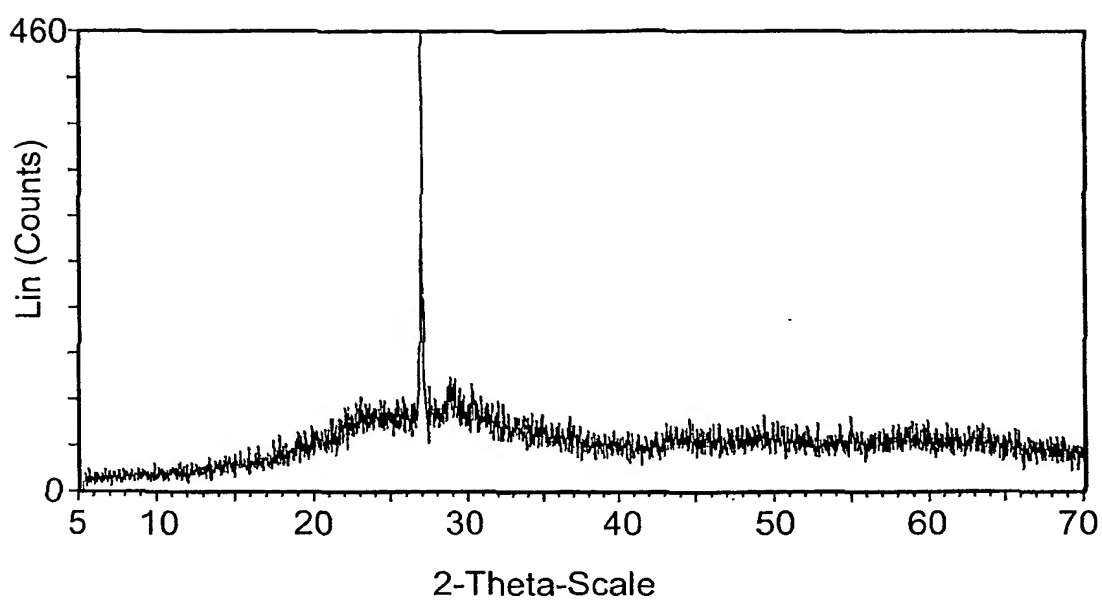
- der das molare Phosphor/Vanadium-Verhältnis 0,9 bis 1,5 beträgt durch (i) Umsetzung einer fünfwertigen Vanadium-Verbindung mit einem reduzierend wirkenden Agens und einer Phosphor-Verbindung, (ii) Isolierung des gebildeten Katalysator-Precursors und (iii) Kalzinierung des Katalysator-Precursors, dadurch gekennzeichnet, daß die Kalzinierung folgende Schritte enthält:
- 5
- (a) Temperung in einer oxidierend wirkenden Atmosphäre mit einem Gehalt an molekularem Sauerstoff von  $\geq 3$  Vol.-% und an Wasserstoffoxid von  $\leq 5$  Vol.-% bei einer Temperatur von 300 bis 450°C;
- 10
- (b) Temperung in einer Inertgas-Atmosphäre mit einem Gehalt an molekularem Sauerstoff von  $\leq 2$  Vol.-% und an Wasserstoffoxid von  $\leq 2$  Vol.-% bei einer Temperatur von 350 bis 500°C über einen Zeitraum, der wirksam ist, um in der Zusammensetzung eine atomare Raumordnung einzustellen, die unter Anwendung von CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10}$  m) ein
- 15
- Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm ergibt, das im 2 $\theta$ -Bereich von 10° bis 70° ein Signal/Untergrund-Verhältnis für alle Beugungslinien, welche auf eine Vanadium und Phosphor enthaltende Phase zurückzuführen sind, von  $\leq 10$  aufweist.
- 20
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperung in Schritt (a) über einen Zeitraum durchführt, der wirksam ist, um eine mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums von +3,9 bis +4,4 einzustellen.
- 25
9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kalzinierung als weiteren, zeitlich nach Schritt (b) durchzuführenden Schritt enthält:
- 30
- (c) Abkühlung in einer Inertgas-Atmosphäre mit einem Gehalt an molekularem Sauerstoff von  $\leq 2$  Vol.-% und an Wasserstoffoxid von  $\leq 2$  Vol.-% auf eine Temperatur von  $\leq 300^\circ\text{C}$ .
- 35
10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als fünfwertigen Vanadium-Verbindung Vanadiumpentoxid, als reduzierend wirkendes Agens einen unsubstituierten oder substituierten, acyclischen oder cyclischen C<sub>1</sub>-bis C<sub>12</sub>-Alkanol und als Phosphor-Verbindung Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Polyphosphorsäuren oder deren Gemische einsetzt.
- 40
- 45



11. Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, wobei der Katalysator Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthält, das molare Phosphor/Vanadium-Verhältnis 0,9 bis 1,5 beträgt und welcher Partikel mit einem gemittelten Durchmesser von mindestens 2  $\mu\text{m}$  aufweist, erhältlich durch ein Verfahren gemäß den Ansprüchen 7 bis 10.
12. Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 oder 11 einsetzt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die heterogenkatalytische Gasphasenoxidation in einem Rohrbündelreaktor bei einer Temperatur von 350 bis 480°C und einem Druck von 0,1 bis 1,0 MPa abs durchführt.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 12 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kohlenwasserstoff n-Butan einsetzt.
15. Verfahren nach den Ansprüchen 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die heterogenkatalytische Gasphasenoxidation in Gegenwart einer flüchtigen Phosphorverbindung durchführt.

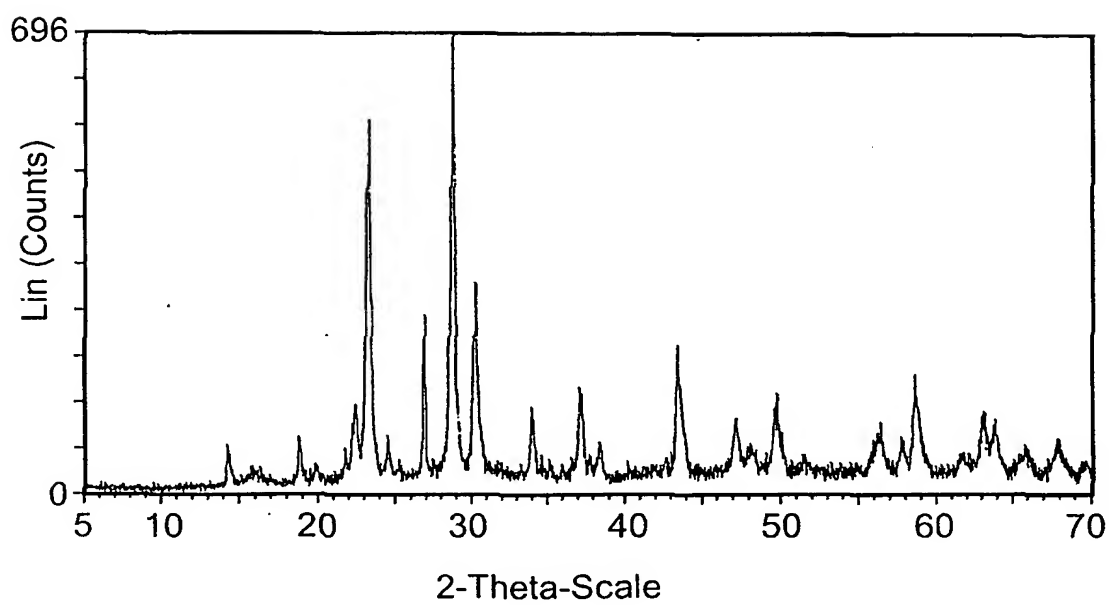
FIG. 1

1/2



2/2

FIG.2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent Application No.

P 01/12445

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J27/198 B01J35/02 B01J37/08 C07C51/225 C07C51/215  
C07C57/145

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 392 986 A (YANG TAI-CHENG ET AL) 12 July 1983 (1983-07-12)	1-6, 11-14
Y	column 16, line 24 - line 64 column 20, line 4 - line 21; table A column 6, line 6 - line 7; figure 13 column 29, line 31 - line 60	15
Y	US 4 795 818 A (BECKER MITCHELL ET AL) 3 January 1989 (1989-01-03) abstract column 2, line 9 - line 57	15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 April 2002

Date of mailing of the international search report

15/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Veefkind, V

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/12445

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ABON M ET AL: "Vanadium phosphorus oxides for n-butane oxidation to maleic anhydride" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 157, no. 1-2, 11 September 1997 (1997-09-11), pages 173-193, XP004338197 ISSN: 0926-860X Seite 183, Absatz 2.2, Zeile 4-7 (We prepared ... by XRD) -----	1,2
X	DE 196 45 066 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 7 May 1998 (1998-05-07) abstract claims 1-7; example 1 -----	7-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/12445

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4392986	A	12-07-1983	AU 8145182 A	17-06-1983
			CA 1173819 A1	04-09-1984
			DE 3153056 T	09-02-1984
			EP 0094938 A1	30-11-1983
			GB 2120573 A ,B	07-12-1983
			IT 1154259 B	21-01-1987
			MX 7706 E	24-09-1990
			NL 189113 B	17-08-1992
			NL 8120505 T	01-11-1983
			WO 8301911 A1	09-06-1983
			US 4517371 A	14-05-1985
US 4795818	A	03-01-1989	BR 8504134 A	17-06-1986
			CA 1259622 A1	19-09-1989
			DE 3581458 D1	28-02-1991
			EP 0174173 A1	12-03-1986
			IN 164007 A1	24-12-1988
			JP 61076471 A	18-04-1986
			MX 173124 B	01-02-1994
			RO 92271 A1	31-08-1987
			YU 138985 A1	31-10-1987
DE 19645066	A	07-05-1998	DE 19645066 A1	07-05-1998

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
EP 01/12445

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J27/198 B01J35/02 B01J37/08 C07C51/225 C07C51/215  
C07C57/145

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 392 986 A (YANG TAI-CHENG ET AL) 12. Juli 1983 (1983-07-12)	1-6, 11-14
Y	Spalte 16, Zeile 24 - Zeile 64 Spalte 20, Zeile 4 - Zeile 21; Tabelle A Spalte 6, Zeile 6 - Zeile 7; Abbildung 13 Spalte 29, Zeile 31 - Zeile 60	15
Y	US 4 795 818 A (BECKER MITCHELL ET AL) 3. Januar 1989 (1989-01-03) Zusammenfassung Spalte 2, Zeile 9 - Zeile 57	15
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. April 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/04/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Veefkind, V

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	ABON M ET AL: "Vanadium phosphorus oxides for n-butane oxidation to maleic anhydride" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, Bd. 157, Nr. 1-2, 11. September 1997 (1997-09-11), Seiten 173-193, XP004338197 ISSN: 0926-860X Seite 183, Absatz 2.2, Zeile 4-7 (We prepared ... by XRD)	1,2
X	DE 196 45 066 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 7. Mai 1998 (1998-05-07) Zusammenfassung Ansprüche 1-7; Beispiel 1	7-14



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12445

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4392986	A	12-07-1983	
		AU 8145182 A	17-06-1983
		CA 1173819 A1	04-09-1984
		DE 3153056 T	09-02-1984
		EP 0094938 A1	30-11-1983
		GB 2120573 A , B	07-12-1983
		IT 1154259 B	21-01-1987
		MX 7706 E	24-09-1990
		NL 189113 B	17-08-1992
		NL 8120505 T	01-11-1983
		WO 8301911 A1	09-06-1983
		US 4517371 A	14-05-1985
US 4795818	A	03-01-1989	
		BR 8504134 A	17-06-1986
		CA 1259622 A1	19-09-1989
		DE 3581458 D1	28-02-1991
		EP 0174173 A1	12-03-1986
		IN 164007 A1	24-12-1988
		JP 61076471 A	18-04-1986
		MX 173124 B	01-02-1994
		RO 92271 A1	31-08-1987
		YU 138985 A1	31-10-1987
DE 19645066	A	07-05-1998	
		DE 19645066 A1	07-05-1998

**THIS PAGE LEFT BLANK**